

Theoretical Study on the Heat Conductivities of Cyclic Molecules in Molecular Machines

Jianping Huang^{1*}, Jing Tang²

¹College of Information Science and Technology, Hunan Normal University, Changsha Hunan

²College of Physics and Information Science, Hunan Normal University, Changsha Hunan

Email: ^{*}jphuang1688@163.com, jtang1688@163.com

Received: Aug. 3rd, 2017; accepted: Aug. 17th, 2017; published: Aug. 22nd, 2017

Abstract

The formulas for energy flux of atomic vibrations and linewidths of phonons of cyclic molecules in molecular machines were derived based on the lattice dynamics, and then based on those formulas and Green-Kubo formula, the formula for heat conductivities of cyclic molecules was derived. Finally the numerical calculations were carried out. The numerical results show that the heat conductivity of a short cyclic molecule increases when its length increases and will tend to infinity when its length tends to infinity, so there is size effect of the heat conductivity in a cyclic molecule with any length. The numerical results also show that the main contributions to the heat conductivity of a long cyclic molecule are made by phonons with short wave vectors.

Keywords

Molecular Machine, Cyclic Molecule, Heat Conductivity, Linewidth of Phonon, Lattice Dynamics

分子机器中环状分子热传导性质的理论研究

黄建平^{1*}, 唐婧²

¹湖南师范大学信息科学与工程学院, 湖南 长沙

²湖南师范大学物理与信息科学学院, 湖南 长沙

Email: ^{*}jphuang1688@163.com, jtang1688@163.com

收稿日期: 2017年8月3日; 录用日期: 2017年8月17日; 发布日期: 2017年8月22日

^{*}通讯作者。

摘要

运用晶格动力学理论推导了分子机器中环状分子振动的能量通量公式,在此基础上再应用格林-久保公式推导了环状分子的热传导系数公式。由于环状分子的热传导系数与声子的谱线宽度有关,因此还推导了其声子谱线宽度公式。数值计算结果表明,环状分子的热传导系数随着环状分子长度的增加而增加,并且在环状分子无限增长时趋于无限,因此任何长度的环状分子其热传导性质都存在尺寸效应。数值计算结果还表明,长环状分子的热传导系数主要来自于短波矢声子的贡献。

关键词

分子机器, 环状分子, 热传导系数, 声子谱线宽度, 晶格动力学

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

诺贝尔奖得主费曼于 1959 年美国物理学会年会上所做的演讲中,提出了纳米科技的概念。分子机器属于纳米科技范畴,是最小尺度的微纳机电系统,具有小尺寸、多样性、自适应,以及仅依靠热能、光照或化学能驱动等性能,在生物医药、新材料、传感器等领域具有广阔的应用前景。由于在分子机器研究方面做出了杰出贡献[1] [2] [3],索维奇、斯图达特和费林加共同获得 2016 年诺贝尔奖。

分子机器常用热能驱动。只有通过高效的热传导,才能使热量到达指定位置及部件而进行高效的热驱动。也只有通过高效的热传导,才能避免分子机器工作期间聚集过多的热量,而使部件乃至整个分子机器因过热而失效。因此研究环状分子这种分子机器中最常用构件的热传导性质,显得十分重要。由于分子机器尺寸过于微小,因此目前通过实验手段对其构件的热传导性质进行研究还存在较多困难。分子动力学方法被广泛运用于材料的热传导性质模拟[4],由于它是一种建立在牛顿力学基础上的纯粹的数值计算方法,因而无法通过解析公式分析物理机制,也无法考虑量子效应而得到准确的计算结果。我们曾运用晶格动力学研究了纳米晶体薄膜热传导性质[5]。由于晶格动力学考虑了晶格振动的量子效应,并且基于该理论能推导得到材料的热传导系数的解析公式,因此晶格动力学克服了分子动力学的缺点,本文仍将使用该方法对环状分子热传导性质进行计算。

2. 环状分子的晶格动力学与热传导理论

设有 N 个相同原子构成的环状分子,原子间距为 a 。原子振动位移和动量可表示为[6]:

$$u_l = \sum_k \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_a\omega_k}} e^{ikal} A_k \quad (1)$$

$$p_l = -i \sum_k \sqrt{\frac{m_a \hbar \omega_k}{2N}} e^{ikal} B_k \quad (2)$$

其中, m_a 为原子质量, k 是波矢, ω_k 为环状分子波动的频率,它们之间有以下色散关系:

$$\omega_k = 2\sqrt{\frac{\beta}{m_a}} \sin \frac{|ka|}{2} \quad (3)$$

其中, β 为原子间线性相互作用力常数, A_k 代表 $a_k + a_{-k}^+$, B_k 代表 $a_k - a_{-k}^+$ 。 a_k 和 a_k^+ 声子产生与消灭算符, 波矢 k 取值 $2\pi j/Na$, 其中, j 为整数, 且 $-\pi < ka \leq \pi$ 。

环状分子中的能量通量可表示为[7]

$$S = \frac{a\beta}{2m_a} \sum_{l=1}^N (u_l - u_{l-1})(p_l + p_{l-1}) \quad (4)$$

将(1)式和(2)式代入上式, 得环状分子的能量通量公式

$$S = \sum_k \hbar \omega_k V_k \left(\hat{n}_k + \frac{1}{2} \right) \quad (5)$$

其中 \hat{n}_k 表示 $a_k^+ a_k$, 为声子数算符, V_k 为环状分子中的波动群速度。

将(5)式代入以下的 Green-Kubo 公式[8]

$$\lambda = \frac{1}{Nak_B T^2} \int_0^{+\infty} dt \langle S(0)S(t) \rangle \quad (6)$$

并按以下公式解耦[9]

$$\langle a_k^+(0)a_k(t)a_{k'}^+(0)a_{k'}(t) \rangle = \langle a_k^+(0)a_{k'}(t) \rangle \langle a_k(0)a_{k'}^+(t) \rangle \quad (7)$$

可得

$$\lambda = \frac{\hbar^2}{Nak_B T^2} \sum_{k,k'} \omega_k \omega_{k'} V_k V_{k'} \int_0^{+\infty} dt \langle a_k^+(0)a_{k'}(t) \rangle \langle a_k(0)a_{k'}^+(t) \rangle \quad (8)$$

考虑声子衰减, 可得以下公式[10]:

$$\langle a_k^+(0)a_{k'}(t) \rangle = \delta_{kk'} n_k e^{-i\omega_k t - \Gamma_k |t|} \quad (9)$$

$$\langle a_k(0)a_{k'}^+(t) \rangle = \delta_{kk'} (n_k + 1) e^{i\omega_k t - \Gamma_k |t|} \quad (10)$$

其中, Γ_k 是波矢为 k 的声子谱线宽度。将(9)式和(10)式代入(8)式, 得

$$\lambda = \frac{\hbar^2}{2Nak_B T^2} \sum_{k \neq 0} (\omega_k V_k)^2 n_k (n_k + 1) \frac{1}{\Gamma_k} \quad (11)$$

上式中的每个求和项就代表波矢为 k 的声子对环状分子热传导系数的贡献 $\Delta\lambda_k$ 。

3. 环状分子的声子格林函数与声子寿命

环状分子中原子间有非和谐相互作用势能项, 忽略四次以上非和谐势能项, 哈密顿可表示为[11]

$$H = \sum_k \left(a_k^+ a_k + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_k + \sum_{k_1 k_2 k_3} V_3(k_1, k_2, k_3) A_{k_1} A_{k_2} A_{k_3} \quad (12)$$

定义声子 Green 函数[10]

$$G_{k,k}(t,t') = -i\Theta(t-t') \langle [a_k^+(t), a_k(t')] \rangle \quad (13)$$

其中, $\Theta(t-t')$ 为单位阶跃函数, 该式右边也可记为 $\langle \langle a_k^+(t), a_k(t') \rangle \rangle$ 。

将(13)式对时间 t 求 1 阶导数, 得

$$\frac{d}{dt}G_{k,k}(t,t') = -i\delta(t-t')\langle [a_k^+(t), a_k(t')] \rangle + \left\langle \left\langle \frac{da_k^+(t)}{dt}, a_k(t') \right\rangle \right\rangle \quad (14)$$

其中

$$\frac{da_k^+(t)}{dt} = i\omega_k a_k^+(t) + \frac{3i}{\hbar} \sum_{k_1 k_2} V_3(k_1, k_2, k) A_{k_1}(t) A_{k_2}(t) \quad (15)$$

将(15)式代入(14)式, 并进行傅里叶变换, 得

$$(\omega - \omega_k)G_{k,k}(\omega) = \frac{\delta_{k,k'}}{2\pi} + \frac{3}{\hbar} \sum_{k_1 k_2} V_3(k_1, k_2, k) \left\langle \left\langle A_{k_1}(t) A_{k_2}(t), a_k(t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \quad (16)$$

用同样的方法, 将 $\left\langle \left\langle A_{k_1} A_{k_2}, a_k(t') \right\rangle \right\rangle$ 对时间 t' 求导, 再进行傅里叶变换, 得

$$\left\langle \left\langle A_{k_1}(t) A_{k_2}(t), a_k(t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \sum_{k'_1 k'_2} \frac{1}{2\pi(\omega - \omega_k)} \frac{6\pi}{\hbar} V_3(k_1; k_2; -k) \left\langle \left\langle A_{k_1}(t) A_{k_2}(t), A_{k'_1}(t') A_{k'_2}(t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \quad (17)$$

由(16)式可知, 上式中的 $1/2\pi(\omega - \omega_k)$ 可近似为 $G_{k,k}(\omega)$ 。将上式代入(16)式, 得

$$G_{k,k}(\omega) = \frac{1}{2\pi[\omega - \omega_k - M_k(\omega)]} \quad (18)$$

其中

$$M_k(\omega) = \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{k_1 k_2 k'_1 k'_2} V_3(k_1, k_2, k) V_3(k'_1, k'_2, -k) \left\langle \left\langle A_{k_1}(t) A_{k_2}(t), A_{k'_1}(t') A_{k'_2}(t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \quad (19)$$

利用(9)式和(10)式, 并考虑到 $V_3^*(k_1, k_2, k) = V_3(-k_1, -k_2, -k)$, 由上式得

$$M_k(\omega) = \frac{36}{\hbar^2} \sum_{k_1 k_2, \pm} |V_3(k_1, k_2, k)|^2 \left[\left(\bar{n}_{k_2} + \frac{1}{2} \right) \pm \left(\bar{n}_{k_1} + \frac{1}{2} \right) \right] \frac{\omega_{k_1} \pm \omega_{k_2}}{[\omega + i(\Gamma_{k_1} + \Gamma_{k_2})]^2 - (\omega_{k_2} \pm \omega_{k_1})^2} \quad (20)$$

其中,

$$|V(k_1, k_2; k)|^2 = \frac{\gamma^2}{288} \frac{\hbar^3}{N\beta^3} \Delta_{k_1+k_2+k} \omega_{k_1} \omega_{k_2} \omega_k \quad (21)$$

γ 为三阶非和谐相互作用力常数。当 $k_1 + k_2 + k$ 等于 0 或倒格矢的整数倍时, $\Delta_{k_1+k_2+k}$ 等于 1, 其它情形为 0。将 $M_k(\omega)$ 中的 ω 取值 ω_k , $M_k(\omega)$ 记为 M_k , M_k 分解为实部 Δ_k 和虚部 $-i\Gamma_k$ 之和。由于声子格林函数的极点代表声子频率, 因此 Γ_k 为声子谱线宽度, 可表示为

$$\Gamma_k = \frac{72}{\hbar^2} \sum_{k_1 k_2, \pm} \left[\left(n_{k_2} + \frac{1}{2} \right) \pm \left(n_{k_1} + \frac{1}{2} \right) \right] \frac{\omega_k |V_3(k_1, k_2, k)|^2 (\Gamma_{k_1} + \Gamma_{k_2}) (\omega_{k_1} \pm \omega_{k_2})}{[\omega_k^2 - (\omega_{k_2} \pm \omega_{k_1})^2]^2 + 4\omega_k^2 (\Gamma_{k_1} + \Gamma_{k_2})^2} \quad (22)$$

当 $\Gamma_{k_1} + \Gamma_{k_2}$ 取值为 0^+ 时, (22)式转化为

$$\Gamma_k = \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{k_1 k_2, \pm} |V_3(k_1, k_2, k)|^2 \left[\left(\bar{n}_{k_2} + \frac{1}{2} \right) \pm \left(\bar{n}_{k_1} + \frac{1}{2} \right) \right] \times \left\{ \delta[\omega_k - (\omega_{k_1} \pm \omega_{k_2})] - \delta[\omega_k + (\omega_{k_1} \pm \omega_{k_2})] \right\} \quad (23)$$

上式与 Maradudine 等人[11]得到的公式是一致的, 这也说明推导(22)式的过程是正确的。Maradudine

等人[11]在使用(23)式时,用 $\eta/\pi(x^2+\eta^2)$ 替代 $\delta(x)$ 进行数值计算,人为取值的 η 对计算结果有很大影响,影响了结果的准确性。而基于(22)式进行迭代计算时,能快速收敛,声子谱线宽度初值对计算结果影响很小,能保证计算结果准确。

4. 数值计算结果与分析

虽然氩原子构成的环形构件在分子机器中没有具体应用,但由于氩原子间的相互作用能用 L-J 模型准确描述[12],因此在本文中通过对它进行计算来了解环状分子的热膨胀性质。设温度 $T = 60 \text{ K}$, 此时 $k_B T$ 远大于所有声子能量,计算可采用高温近似。

不同长度 N 的环状分子的声子谱线宽度 Γ_k 与波矢 k 之间的关系,如图 1 所示。环状分子声子中,最短波矢为 $2\pi/Na$, 随长度 N 增加,最短波矢减小,由图 1 可知,其谱线宽度也明显减小,当长度 N 趋于无穷大时,最短波矢趋于无穷小,其对应的声子谱线宽度也趋于无穷小。

环状分子的热传导系数与长度 N 之间的关系如图 2 所示。由图 2 可知,环状分子的热传导系数随长度的增加而增加,并随长度无限增加而趋于无穷。

为了分析环状分子的热传导系数随长度变化的物理机制,我们计算了不同长度环状分子中的各种波矢 k 的声子对热传导的贡献 $\Delta\lambda_k$, 如图 3 所示。由图 3 可知,随环状分子的长度增加, $\Delta\lambda_k$ 与 k 关系曲线的重心向短波矢方向移动,短波矢的声子对热传导系数的贡献变大,长环状分子热传导系数主要来自于短波矢声子的贡献。当 N 趋于无穷时,最短波矢也趋于无穷,由图 1 知其声子谱线宽度趋于零,最后由(11)式可知热传导系数也趋于无穷,因此任何长度的环状分子其热传导系数都存在尺寸效应。

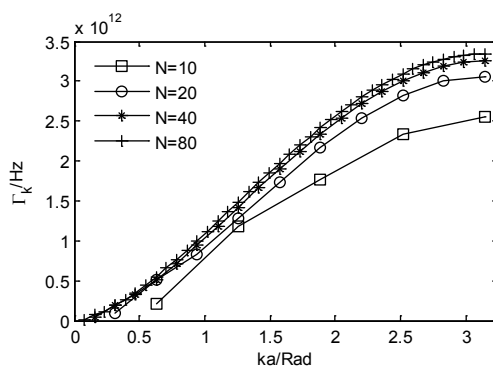


Figure 1. Phonon linewidth vs. wave vector in cyclic molecule

图 1. 环状分子声子谱线宽度与波矢之间的关系

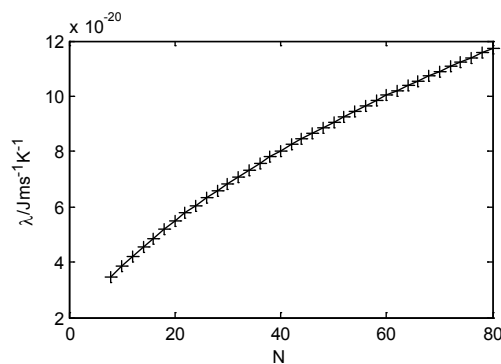


Figure 2. Heat conductivity vs. length of cyclic molecule

图 2. 环状分子热传导系数与长度关系

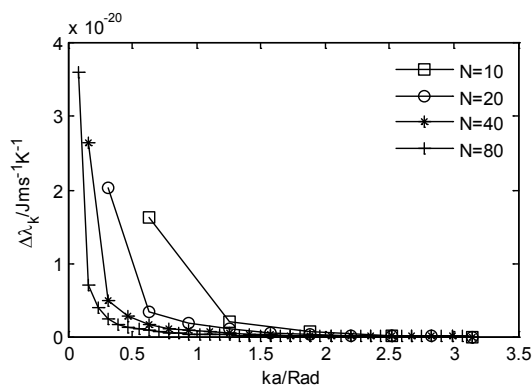


Figure 3. The contribution made by phonon to heat conductivity vs. wave vector in cyclic molecule
图 3. 环状分子中声子对热传导系数贡献与波矢之间关系

5. 结论

本文运用晶格动力学理论推导了环状分子的热传导系数公式和声子谱线宽度公式, 并进行了数值计算。我们发现环状分子的热传导系数的贡献主要来自于短波矢声子; 环状分子越长, 短波矢声子的波矢和谱线宽度越小, 这些短波矢声子对热传导系数的贡献也越大; 当分子长度趋于无穷时, 这些短波矢声子的波矢和谱线宽度也趋于零, 这些短波矢声子对热传导系数的贡献趋于无穷, 这是环状分子的热传导系数随其长度的增加而增加并最终发散的的根本原因, 也是环状分子热传导系数的尺寸效应存在于任何长度的环状分子中的根本原因。

参考文献 (References)

- [1] Carina, R.F., Dietrich-Buchecker, C. and Sauvage J.P. (2016) Molecular Composite Knots. *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 9110-9116. <https://doi.org/10.1021/ja961459p>
- [2] Badjic, J.D., Ronconi, C.M., Stoddart, J.F., et al. (2015) Operating Molecular Elevators. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 1489-1499. <https://doi.org/10.1021/ja0543954>
- [3] Ruangsupapichat, N., Pollard, M.M., Harutyunyan, S.R., et al. (2011) Reversing the Direction in a Light-Driven Rotary Molecular Motor. *Nature Chemistry*, **3**, 53-60. <https://doi.org/10.1038/nchem.872>
- [4] Wu, G. and Dong, J. (2005) Anomalous Heat Conduction in a Carbon Nanowire: Molecular Dynamics Calculations. *Physical Review B*, **71**, Article ID: 115410. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.115410>
- [5] 李圣怡, 黄建平. 基于晶格动力学的纳米薄膜热特性研究[J]. 微纳电子技术, 2008, 45(5): 249-254.
- [6] Bottger, H. (1983) Principles of the Theory of Lattice Dynamics. Physik-Verlag, Weinheim, 85-90.
- [7] Frizzera, W., Vilianni, G., Montagna, M., et al. (1997) One-Dimensional Dynamics of Lattice Heat Transport. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **9**, 10867-10879. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/49/007>
- [8] Wang, J. and Li, B. (2004) Mode-Coupling Theory and Molecular Dynamics Simulation for Heat Conduction in a Chain with Transverse Motions. *Physical Review E*, **70**, Article ID: 021204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.021204>
- [9] Wilson, R.S. and Kim, S.K. (1962) Theory of Heat Conductivity of Anharmonic Crystals. *Physical Review*, **128**, 4674-4677.
- [10] Semwal, B.S. and Sharma, P.K. (1972) Heat Conductivity of an Anharmonic Crystal. *Physical Review B*, **5**, 3909-3913.
- [11] Maradudin, A.A. and Fein, A.E. (1973) Scattering of Neutrons by an Anharmonic Crystal. *Physical Review B*, **7**, 2589-2608.
- [12] Hyzorek, K. and Tretiakov, K.V. (2016) Thermal Conductivity of Liquid Argon in Nanochannels from Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Chemical Physics*, **144**, Article ID: 194507. <https://doi.org/10.1063/1.4949270>

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：mp@hanspub.org